

DOCKET NO.: 261736US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Mubarik M. CHOWDHRY et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/07683

INTERNATIONAL FILING DATE: July 16, 2003

FOR: METHOD FOR THE EMULSION POLYMERIZATION OF OLEFINS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

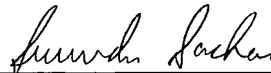
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 34 005.6	25 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/07683. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



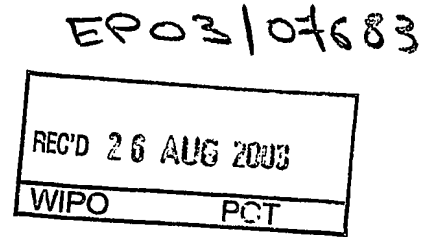
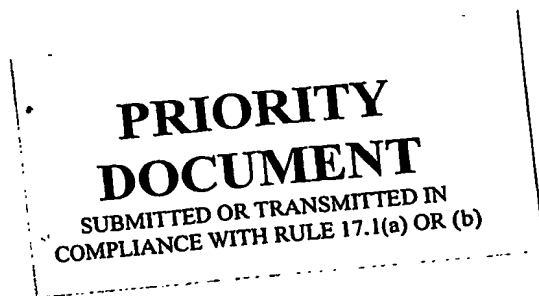
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 34 005.6

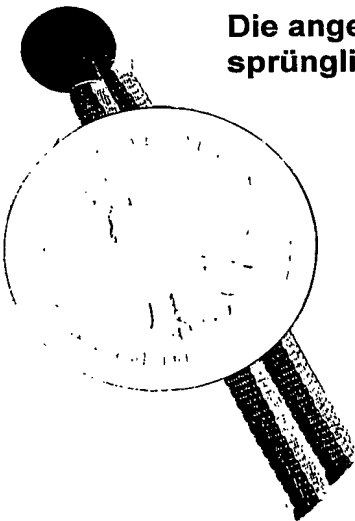
**Anmeldetag:** 25. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Olefinen

**IPC:** C 08 F 4/42

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 19. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

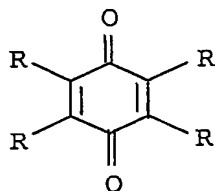
Walleri

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

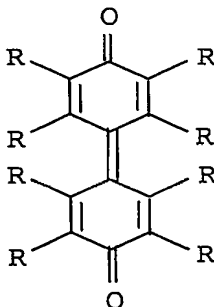
1. Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren  
5 Olefinen durch Umsetzung eines Liganden der allgemeinen  
Formeln Ia oder Ib oder eines Gemisches von mindestens zwei  
der Liganden Ia oder Ib

10



15

Ia



Ib

20

wobei R jeweils einen oder mehrere der nachstehenden Reste  
bedeuten:

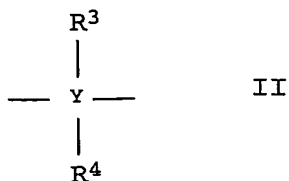
- 25 Wasserstoff  
Halogen  
Nitril

- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl-  
gruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert  
durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen,  
C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenen-  
falls auch in Form ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen  
oder Sulfongruppen, sowie Aminogruppen mit Wasserstoff und/  
oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten

- 35 Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam oder getrennt  
stehen für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkyl-  
reste und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen und zusätzlich auch einen gesät-  
tigten oder ungesättigten 5 bis 10-gliedrigen Ring bilden  
können, unsubstituiert oder substituiert durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl-  
40 gruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl-  
gruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenenfalls auch in Form  
ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen oder Sulfongruppen,  
sowie Aminogruppen mit Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten

## 2

und wobei gleiche oder verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib gegebenenfalls auch durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkylierte Azobrücken oder Brücken der allgemeinen Formel II



mit Y gleich Silicium oder Germanium und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

verbrückt sein können,

mit einer Phosphinverbindung PR<sub>3</sub>', wobei R' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen bedeutet

oder mit einer Diphosphinverbindung R<sub>2</sub>'P-G-PR<sub>2</sub>', wobei R' die gleiche Bedeutung hat wie bei den Phosphinverbindungen PR<sub>3</sub>' und G für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen steht,

sowie mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;

L<sup>1</sup> Phosphane (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>5</sup>, Ether (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen (R<sup>5</sup>)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen,

## 3

- 5 L<sup>2</sup> Halogenidionen R<sup>6</sup><sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 und R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeutet, und weiterhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,
- z eine Zahl von 0 bis 4,
- 10 gekennzeichnet durch sofortigem Einsatz des Umsetzungsproduktes zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, in Anwesenheit eines Emulgators und optional in Gegenwart eines Aktivators.
- 15 2. Verfahren zu Emulsionspolymerisation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen in Form einer Miniemulsion in Wasser erfolgt, wobei die Miniemulsion mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung hergestellt wird.
- 20 3. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aktivator eingesetzt wird.
- 25 4. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei es sich bei dem Aktivator um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handelt.
- 30 5. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in Anwesenheit eines Emulgators auf Basis eines ionischen Emulgators.
- 35 6. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei eines der Olefine Ethylen ist.
7. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, wobei das eine Olefin Ethylen ist und das Comonomer ausgewählt wird aus Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Styrol.
- 40 8. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, wobei das zu polymerisierende Olefin Ethylen ist.
- 45 9. Wässrige Dispersionen von Polyolefinen oder Copolymerisaten aus mehreren Olefinen, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 8.

## 4

10. Wässrige Dispersionen von Polyethylen oder Copolymerisaten des Ethylens, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 8.

5 11. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 9, wobei diese in Form einer Miniemulsion vorliegen.

10 12. Verwendung der wässrigen Dispersionen von Polyethylen gemäß dem Anspruch 10 für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.

15

20

25

30

35

40

45

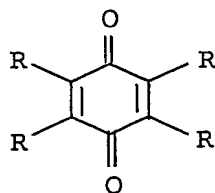
## Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Olefinen

## Beschreibung

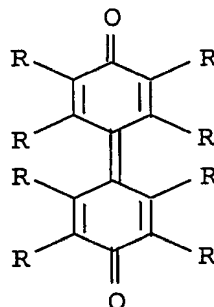
5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung eines Liganden der allgemeinen Formeln Ia oder Ib oder eines Gemisches von mindestens zwei der Liganden Ia oder Ib

10



15



20

Ia

Ib

wobei R jeweils einen oder mehrere der nachstehenden Reste bedeuten:

25

Wasserstoff  
Halogen  
Nitril

- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen oder Sulfongruppen, sowie
- 35 Aminogruppen mit Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten

Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam oder getrennt stehen für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylreste und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen und zusätzlich auch einen gesättigten oder

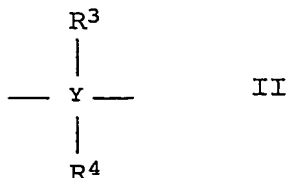
40 ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können, unsubstituiert oder substituiert durch: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, Halogene, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen, gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze vorliegende Carboxylgruppen oder Sulfongruppen, sowie Aminogruppen mit

- 45 Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten

## 2

und wobei gleiche oder verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib gegebenenfalls auch durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkylierte Azobrücken oder Brücken der allgemeinen Formel II

5



10

mit Y gleich Silicium oder Germanium und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

15 verbrückt sein können,

mit einer Phosphinverbindung PR<sub>3</sub>', wobei R' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen bedeutet

20

oder mit einer Diphosphinverbindung R<sub>2</sub>'P-G-PR<sub>2</sub>', wobei R' die gleiche Bedeutung hat wie bei den Phosphinverbindungen PR<sub>3</sub>' und G für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen steht,

25

sowie mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub> oder M(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>z</sub>,

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

30

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;

35

L<sup>1</sup> Phosphane (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>PH<sub>3-x</sub> oder Amine (R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> mit gleichen oder verschiedenen Resten R<sup>5</sup>, Ether (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, Alkoholen (R<sup>5</sup>)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5-x</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>x</sub>N, CO, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylnitrile, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

40

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) oder N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>-Gruppen substituiert sein können,

45

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylresten und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen,



## 3

- L<sup>2</sup> Halogenidionen R<sup>6</sup><sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub>, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 und R<sup>6</sup>C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl bedeutet, und weiterhin C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

z eine Zahl von 0 bis 4,

- und sofortigem Einsatz des Umsetzungsproduktes zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, in Anwesenheit eines Emulgators und optional in Gegenwart eines Aktivators.

- 15 Auf eine Isolierung und Reinigung des in situ gebildeten Komplexes wird verzichtet.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren wird optional ein Aktivator wie beispielsweise Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels eingesetzt. Weiterhin betrifft diese Erfindung Dispersionen von Polyolefinen wie beispielsweise Polyethylen und Ethylencopolymerisaten in Wasser, die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formsäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.

- Wässrige Dispersionen von Polymeren werden in zahlreichen sehr unterschiedlichen Anwendungen kommerziell verwertet. Zu nennen sind beispielsweise Papieranwendungen (Streicherei und Oberflächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebstoffe (u.a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formsäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen) sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte, beispielsweise als Bindemittel für Präparate. Eine Zusammenfassung findet sich in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999.

- Bisher war es schwierig, wässrige Dispersionen von Polyolefinen herzustellen. Es wäre aber wünschenswert, derartige wässrige Dispersionen von Polyolefinen bereitstellen zu können, weil die Monomere wie Ethylen oder Propylen unter wirtschaftlichen Aspekten sehr vorteilhaft sind.

- 45 Die gängigen Verfahren zur Herstellung derartiger wässriger Dispersionen aus den entsprechenden Olefinen bedienen sich entweder der radikalischen Hochdruckpolymerisation oder aber der

## 4

Herstellung von Sekundärdispersio-  
nen. Diese Verfahren sind mit  
Nachteilen behaftet. Die radikalischen Polymerisationsverfahren  
erfordern extrem hohe Drücke, sie sind in technischem Maßstab auf  
Ethylen und Ethylencopolymerisate beschränkt, und die erforder-  
lichen Apparaturen sind sehr teuer in Anschaffung und Wartung.  
Eine andere Möglichkeit besteht darin, zunächst Ethylen in einem  
beliebigen Verfahren zu polymerisieren und anschließend eine  
Sekundärdispersion herzustellen, wie in US-A 5,574,091 beschrie-  
ben. Diese Methode ist ein Mehrstufenverfahren und somit sehr  
aufwendig.

Es ist deshalb wünschenswert, 1-Olefine wie Ethylen oder Propylen  
unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation zu polymeri-  
sieren und die geforderte Dispersion in einem Schritt aus dem  
entsprechenden Monomer herzustellen. Außerdem haben Emulsions-  
polymerisationsverfahren ganz allgemein den Vorteil, dass sie  
Polymere mit hohen Molmassen liefern, wobei die Wärmeabfuhr  
verfahrensbedingt gut im Griff ist. Schließlich sind Reaktionen  
in wässrigen Systemen ganz allgemein deshalb interessant, weil  
Wasser ein billiges und umweltfreundliches Lösemittel ist.

Bisher vorgestellte Verfahren für die Emulsionspolymerisation von  
1-Olefinen wie Ethylen oder Propylen sind noch zu verbessern. Das  
Problem liegt im Allgemeinen im für die Polymerisation dieser  
Monomeren erforderlichen Katalysator.

Mit elektrophilen Übergangsmetallverbindungen wie  $TiCl_4$  (Ziegler-  
Natta-Katalysator) oder Metallocenen lassen sich Olefine poly-  
merisieren, wie beispielsweise von H.-H. Brintzinger et al. in  
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143 beschrieben wird.  
Jedoch sind sowohl  $TiCl_4$  als auch Metallocene feuchtigkeits-  
empfindlich und eignen sich daher wenig zur Herstellung von Poly-  
olefinen in der Emulsionspolymerisation. Auch die als Cokataly-  
satoren verwendeten Aluminiumalkyle sind feuchtigkeitsempfind-  
lich, so dass Wasser als Katalysatorgift sorgfältig ausgeschlos-  
sen werden muss.

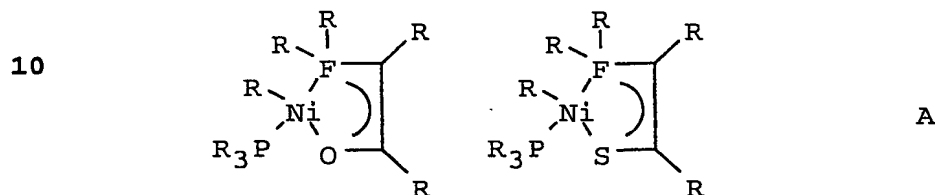
Es gibt nur wenig Berichte über Übergangsmetall-katalysierte  
Reaktionen von Ethylen in wässrigem Milieu. So berichten L. Wang  
et al. in J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6999 über eine Rhodium-  
katalysierte Polymerisation. Die Aktivität ist mit rund einer  
Insertion/Stunde für technische Anwendungen jedoch viel zu  
gering.

Die Umsetzung von Ethylen mit Nickel-P,O-Chelatkomplexen er-  
scheint wesentlich vielversprechender, wie sie in den US-Schrif-  
ten US-A 3,635,937 und US-A 3,686,159 beschrieben wird. Über die

## 5

polymeranalytischen Daten wird nichts berichtet. Auch ist die berichtete Aktivität für technische Anwendungen immer noch zu gering.

5 In EP-A 0 046 331 und EP-A 0 046 328 wird über die Umsetzung von Ethylen mit Ni-Chelat-Komplexen der allgemeinen Formel A berichtet



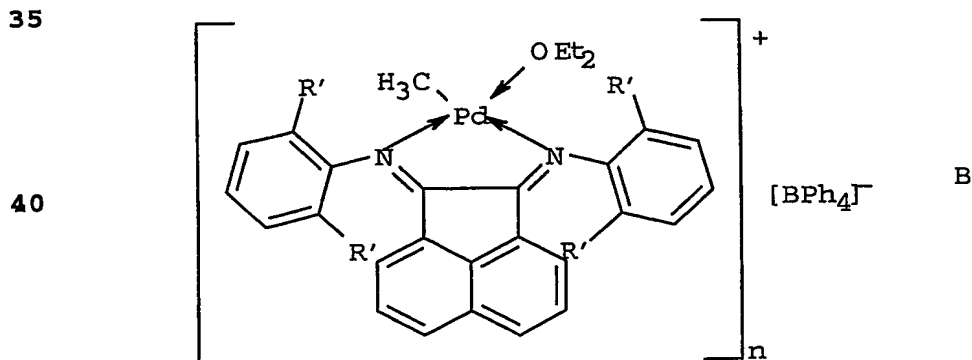
15

wobei unter R gleiche oder verschiedene organische Substituenten verstanden werden, von denen einer eine Sulfonylgruppe trägt, und F Phosphor, Arsen oder Stickstoff bedeutet. Unter den gewählten  
 20 Reaktionsbedingungen in Lösemitteln wie Methanol oder Gemischen aus Methanol und einem Kohlenwasserstoff wurden nur Oligomere erhalten, die für die oben genannten Anwendungen ungeeignet sind.

In US-A 4,698,403 (Spalte 7, Zeile 13-18) und in US-A 4,716,205  
 25 (Spalte 6, Zeile 59-64) wird gezeigt, dass ein Überschuss an Wasser gegenüber zweizähligen Ni-Chelatkomplexen als Katalysatorgift wirkt, auch wenn sie eine SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe tragen.

Aus den oben zitierten Dokumenten ist ersichtlich, dass zahl-  
 30 reiche Ni-Komplexe in der Gegenwart von Wasser nicht polymerisationsaktiv sind.

Andererseits ist aus WO 97/17380 bekannt, dass Palladium-Verbindungen der Formel B,



Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> , Ph = Phenyl

## 6

in denen R' beispielsweise für Isopropylgruppen steht, oder die analogen Nickelverbindungen höhere Olefine wie 1-Octen in wässriger Umgebung polymerisieren können. Optional kann ein Emulgator hinzugefügt werden, um die Polymerisation zu erleichtern. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass die Temperatur von 40°C nicht überschritten werden sollte, weil andernfalls der Katalysator deaktiviert wird (S. 25, Zeile 5 ff). Höhere Reaktions-temperaturen sind aber im Allgemeinen wünschenswert, weil dadurch die Aktivität eines Katalysatorsystems erhöht werden kann.

10

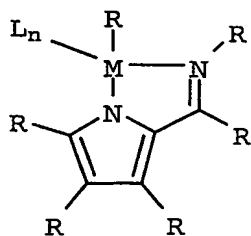
Nachteilig an Katalysatorsystemen der allgemeinen Formel B ist weiterhin, dass mit Ethylen im Allgemeinen hochverzweigte Polymerisate gebildet werden (L.K. Johnson J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414), die bisher technisch weniger von Bedeutung sind, und

mit höheren  $\alpha$ -Olefinen sogenanntes "chain running" der aktiven Komplexe beobachtet werden muss. Das "chain running" führt zu einer großen Anzahl von 1, $\omega$ -Fehlinsertionen, und dadurch werden im Allgemeinen amorphe Polymerisate erzeugt, die sich nur wenig als Werkstoffe eignen.

20

Weiterhin ist bekannt, dass Komplexe der allgemeinen Formel C

25

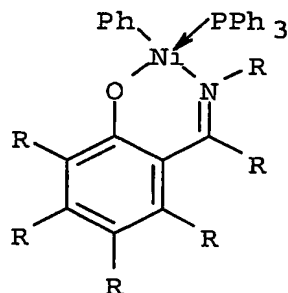


C

(WO 98/42665) mit  $M = Ni$  oder  $Pd$  und  $n$  Neutralliganden  $L$  in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser polymerisationsaktiv sind, ohne dass die katalytische Aktivität Einbußen erleidet (S. 16, Zeile 13). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 16, Zeile 30-31). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Darüber hinaus wird offenbart, dass auch Komplexe der allgemeinen Formel D

40



D

45

Ph = Phenyl

## 7

mit gleichen oder verschiedenen Resten R in der Lage sind, in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser Ethylen zu polymerisieren (WO 98/42664, insbesondere Seite 17, Zeile 14 ff). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 17, Zeile 33-35). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Die Herstellung von wässrigen Dispersionen mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren wird auch in den EP-A 1110977 und WO 01/44325 beschrieben.

Weiterhin werden in den beiden Offenlegungsschriften DE-A 2923206 und DE-A 3345785 jeweils Verfahren zur Herstellung von Polyethylen beschrieben, wobei sogenannte in situ-Katalysatoren bestehend aus einer Nickelverbindung und einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung sowie einen tert. Phosphin eingesetzt werden. Aus beiden Schriften ist aber nicht bekannt, dass damit auch wässrige Dispersionen hergestellt werden können, welche Polyethylen enthalten.

Aufgrund der großen kommerziellen Bedeutung von Polyolefinen ist die Suche nach verbesserten Verfahren zur Polymerisation auch weiterhin von großer Bedeutung.

Es bestand deshalb die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren bereitzustellen, welches

- Olefine in Anwesenheit von großen Mengen Wasser zu Polyolefinen polymerisiert,
- dabei möglichst wenig verzweigte Werkstoffe mit hohen Molekulargewichten liefert, und
- erlaubt, diese Reaktion unter technisch vernünftigen Bedingungen durchzuführen.

Weiterhin bestand die Aufgabe, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren

- wässrige Polyolefin-Dispersionen herzustellen und
- diese Polyolefin-Dispersionen für Papieranwendungen (Streicherei und Oberflächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebstoffe (u.a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formschäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen) sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte zu verwenden.

## 8

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch das eingangs definierte Verfahren gelöst wird.

Als geeignete Olefine zur Polymerisation seien genannt: Ethylen, 5 Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, para-Methylstyrol und para-Vinylpyridin, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ethylen.

10

Auch die Copolymerisation zweier Olefine gelingt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei das Comonomer aus folgenden Gruppen gewählt werden kann:

- 15 - 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, para-Methylstyrol und para-Vinylpyridin, wobei Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 20 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen bevorzugt sind;
- interne Olefine wie Norbornen, Norbornadien oder cis- oder trans-2-Buten;
- polare Monomere wie Acrylsäure, Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxy- 25 butylacrylat, Methacrylsäure, Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylester, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Vinylether und Vinylacetat; bevorzugt sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Ethylvinylether und Vinylacetat. 30

Dabei lässt sich das Verhältnis der beiden Monomere frei wählen. Bevorzugt ist aber, dass das Comonomer in Anteilen von 0,1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Hauptmonomer, eingesetzt wird.

- 35 In den Liganden der allgemeinen Formel I a und I b sind die Reste wie folgt definiert:

R ist ausgewählt aus jeweils einen oder mehrere der nachstehenden Reste:

40

- Wasserstoff
- Halogenen, d.h. Atome von Fluor, Chlor, Brom, Jod, wobei Fluor, Chlor und Brom bevorzugt sind
- Nitril

45

## 9

- 5 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.
- 15 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen wie die für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen aufgeführten Beispiele, jeweils noch versehen mit einem Sauerstoffatom am Ende der Gruppe (zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy)
- 20 - C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen wie zum Beispiel C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 25 - C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen wie zum Beispiel Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.
- 30 - Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam oder getrennt stehen für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylreste und C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen (jeweils wie obenstehend definiert) und zusätzlich auch einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können, bevorzugt sind dabei die
- 35 Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Dimethylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinygruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind N-Pyrrylgruppe,
- 40 die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe.

Die vorstehend genannten Reste C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>-Aralkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen und Aminogruppen NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> können am chinoiden Grundgerüst der Formeln Ia und Ib jeweils unsubstituiert vorliegen. Sie können auch selbst zusätzlich

## 10

noch einen oder auch mehrere der nachfolgenden Substituenten am eigenen Molekulargerüst aufweisen:

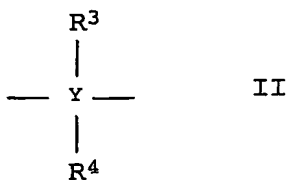
- Halogene
- 5 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxygruppen, Aminogruppen mit Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen wie jeweils vorstehend definiert;
- 10 - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 15 - C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Thioethergruppen wie Methylmercaptyl, Ethylmercaptyl, n-Propylmercaptyl, iso-Propylmercaptyl, n-Butylmercaptyl, iso-Butylmercaptyl, tert.-Butylmercaptyl, n-Pentylmercaptyl, iso-Pentylmercaptyl, Neopentylmercaptyl, n-Hexylmercaptyl;
- 20 - Carboxylgruppen gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise ihrer Alkalisalze, insbesondere in Form ihrer Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze sowie ihrer Ammoniumsalze
- Sulfongruppen wie gegebenenfalls auch in Form ihrer Salze,
- 25 vorzugsweise ihrer Alkalisalze, insbesondere in Form ihrer Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze sowie ihrer Ammoniumsalze.

Weiterhin können auch solche Verbindungen der allgemeinen Formeln

- 30 Ia und Ib eingesetzt werden, die durch einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, insbesondere durch einen oder mehrere C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenbrücken, besonders bevorzugt durch einen oder mehrere C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylenbrücken, durch einen oder mehrere C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkylierte Azobrücken, insbesondere durch einen oder mehrere
- 35 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alkylierte Azobrücken miteinander verbrückt sind.

Darüber hinaus können gleiche oder verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formeln Ia und Ib auch durch Brücken der allgemeinen Formel II

40



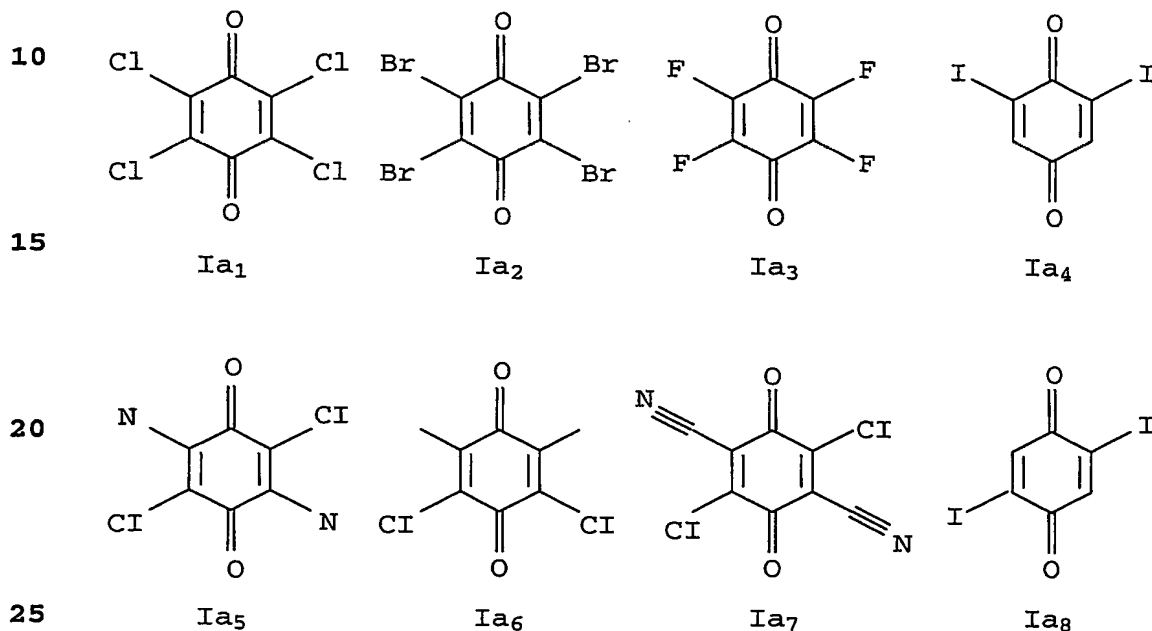
45



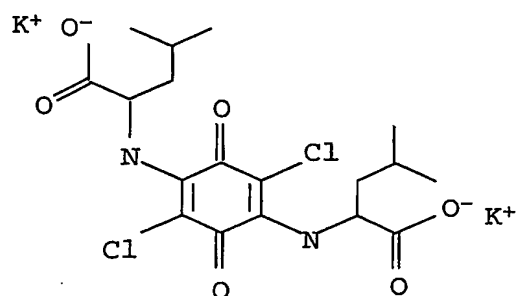
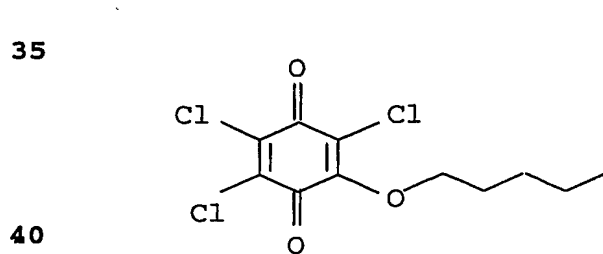
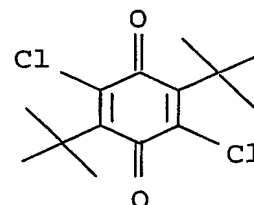
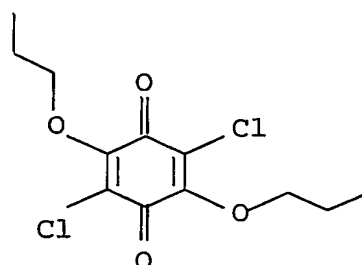
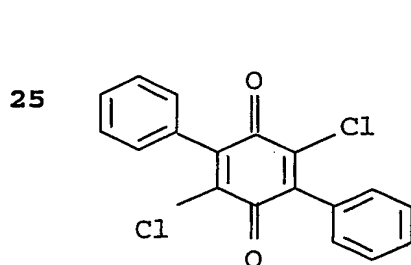
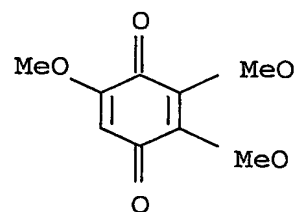
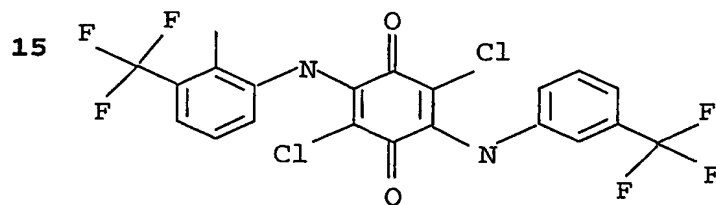
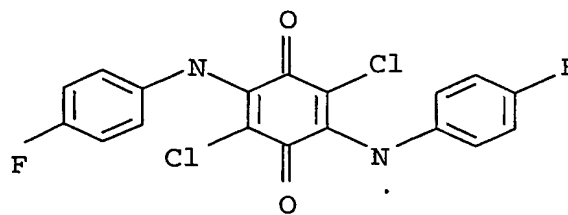
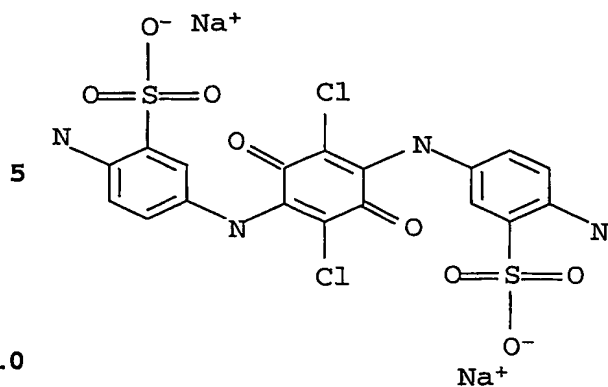
## 11

mit Y gleich Silicium oder Germanium und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl verbrückt sein. Vorzugsweise setzt man hierfür Brücken auf Siliciumbasis ein.

5 Ausgewählte Liganden der allgemeinen Formel Ia, welche sich ganz besonders gut eignen, sind nachstehend als Formeln Ia<sub>1</sub> bis Ia<sub>17</sub> abgebildet:

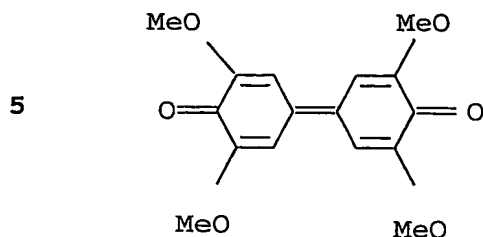
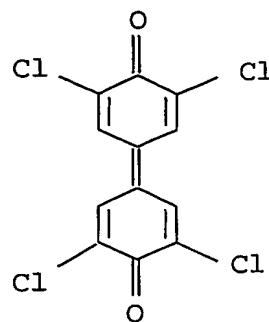


12



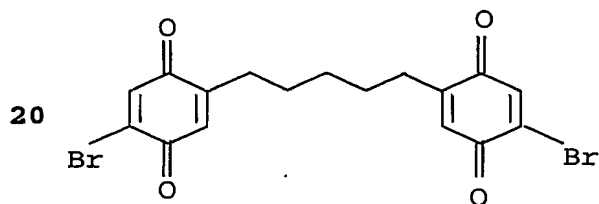
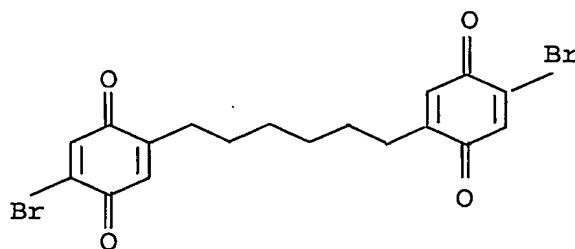
45 Besonders geeignete Liganden der allgemeinen Formel Ib sind nachstehend als Formel Ib<sub>1</sub> und Ib<sub>2</sub> abgebildet:

13

Ib<sub>1</sub>Ib<sub>2</sub>

Besonders geeignete Liganden, die aus mehreren miteinander verbrückten Verbindungen der allgemeinen Formel Ia bestehen, sind nachstehend als Formeln Ia<sub>I</sub> und Ia<sub>II</sub> abgebildet.

15

Ia<sub>I</sub>Ia<sub>II</sub>

25

Die Synthese der Liganden der allgemeinen Formeln Ia und Ib ist an sich bekannt. Synthesevorschriften für solche Liganden finden sich u.a. in der DE-A 2923206, der EP-A 046331, der EP-A 046328 und der EP-A 052929.

30

Die Liganden Ia und Ib können in Gemischen in Verhältnissen von 0 : 100 bis 100 : 0 mol-% eingesetzt werden. Bevorzugte Ausführungsformen sind 0 : 100 mol-%, 10 : 90 mol-%, 50 : 50 mol-%, 90 : 10 mol-% und 100 : 0 mol-%.

35

Die Liganden der allgemeinen Formel Ia und Ib werden mit einer Phosphinverbindung PR<sub>3</sub>' vereinigt, wobei R' Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkylgruppen oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylgruppen bedeutet.

40

Was dabei Beispiele für besonders bevorzugte Substituenten betrifft, so verweisen wir auf unsere Ausführungen für den Rest R der allgemeinen Formeln Ia und Ib.

45 Als besonders bevorzugte Phosphinverbindung wird Triphenylphosphin eingesetzt.

## 14

Anstelle der Phosphinverbindung  $PR_3'$  kann auch die Diphosphinverbindung  $R_2'P-G-PR_2'$  verwendet werden, wobei  $R'$  die gleiche Bedeutung hat wie bei den Phosphinverbindungen  $PR_3'$  und  $G$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylgruppen,  $C_4$ - $C_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $C_7$ - $C_{15}$ -Aralkylgruppen oder  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylgruppen steht.

Derartige Phosphinverbindungen können nach üblichen Synthesen der organischen Chemie hergestellt werden und sind auch im Handel erhältlich.

10

Die Liganden der allgemeinen Formel Ia bis Ib werden neben der Phosphinverbindung auch mit einer oder mehreren Metallverbindungen der Formel  $M(L^2)_2$  oder  $M(L^2)_2(L^1)_z$  vereinigt. Dabei sind die Variablen wie folgt definiert:

15

$L^1$  wird gewählt aus Phosphanen der Formel  $(R^5)_xPH_{3-x}$  oder Aminen der Formel  $(R^5)_xNH_{3-x}$ , wobei  $x$  eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet. Aber auch Ether  $(R^5)_2O$  wie Diethylether oder Tetrahydrofuran,  $H_2O$ , Alkohole  $(R^5)OH$  wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate der Formel  $C_5H_5-x(R^5)_xN$ , wie beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin,  $CO$ ,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylnitrile oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylnitrile sind geeignet, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril.

Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand dienen, wie Ethenyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl.

30  $R^5$ 

wird ausgewählt aus Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppen, die ihrerseits mit  $O$  ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) oder  $N$  ( $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) $_2$ -Gruppen substituiert sein können,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkylgruppen,  $C_7$ - $C_{13}$ -Aralkylresten und  $C_6$ - $C_{14}$ -Arylgruppen, wobei spezielle Beispiele dieser Gruppen bei der Definition des Restes  $R$  zu finden sind.

35

$L^2$  wird ausgewählt aus

- Halogenidionen wie Fluorid, Chlorid, Bromid, oder Iodid, bevorzugt sind Chlorid und Bromid,
- Amine  $(R^5)_xNH_{3-x}$ , wobei  $x$  eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet und  $R$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl steht,
- $C_1$ - $C_6$ -Alkylanionen wie  $Me^-$ ,  $(C_2H_5)^-$ ,  $(C_3H_7)^-$ ,  $(n-C_4H_9)^-$ ,  $(tert.-C_4H_9)^-$  oder  $(C_6H_{14})^-$ ;
- Allylanionen oder Methallylanionen,
- Benzylanionen oder
- Arylanionen wie  $(C_6H_5)^-$ ;

45

## 15

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente; bevorzugt sind Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium und besonders bevorzugt Nickel.

z ist eine ganze Zahl von 0 bis 4.

5

In einer besonderen Ausführungsform sind  $L^1$  und  $L^2$  miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft. Beispiele für solche Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden ("COD"), 1,6-Cyclodocenyl-Liganden oder 1,5,9-all-trans-Cyclododecatri-

10 enyl-Liganden.

In einer weiteren besonderen Ausführung ist  $L^1$  Tetramethylethylen-diamin.

15 Ganz besonders bevorzugte Metallverbindungen sind  $Ni(COD)_2$  und  $Ni(CH_3)_2(TMEDA)$ .

Die Bedingungen zur Umsetzung des oder der Liganden der Formel Ia und Ib mit der Metallverbindung und der Phosphinverbindung sind

20 an sich unkritisch. Gewöhnlich werden sie bei einer Temperatur von 0 bis 100°C in einem Lösemittel umgesetzt, das aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise n-Heptan, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol oder para-Xylol ausgewählt werden kann. Auch Chlorbenzol ist als Lösemittel  
25 geeignet, weiterhin Ketone wie beispielsweise Aceton, nichtcyclische oder cyclische Ether wie beispielsweise Diethylether, Diisopropylether, 1,4-Dioxan oder Tetrahydrofuran, Wasser oder Alkohole wie beispielsweise Methanol oder Ethanol. Als Molverhältnis von Metallverbindung zur Phosphinverbindung haben sich  
30 Verhältnisse von 1:1000 bis 1000:1 bewährt, bevorzugt sind 1:10 bis 10:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1. Das Molverhältnis des oder der Liganden Ia oder Ib zur Phosphinverbindung beträgt ebenfalls 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:2 bis 2:1.

35

Dabei ist es möglich, die Metallverbindung mit dem gewählten organischen Liganden und der Phosphinverbindung außerhalb des Polymerisationsreaktors zur Reaktion zu bringen und die Reaktionslösung dann in den Polymerisationsreaktor zu geben.

40

Die Umsetzung von Metallverbindung, Phosphinverbindung und Ligand kann auch innerhalb des Polymerisationsreaktors erfolgen, wobei es von Vorteil sein kann, auch bereits andere Stoffe wie beispielsweise weitere Lösungsmittel, zu polymerisierende

45 Monomere und andere Hilfsstoffe wie beispielsweise Aktivatoren oder Emulgatoren zuzusetzen.

## 16

Die Wahl der Reaktionsbedingungen hängt dabei jeweils von den eingesetzten Stoffen ab. Besonders bei wasserempfindlichen Vorstufen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Vorstufen erst außerhalb des Polymerisationsreaktors zur Reaktion zu bringen und  
5 dann das Reaktionsprodukt in den Polymerisationsreaktor zu dosieren.

Dieses Vorgehen ist ebenfalls dann vorteilhaft, wenn sich die Vorstufen nicht vollständig im verwendeten Lösungsmittel lösen,  
10 wohl aber das Reaktionsprodukt.

Auf eine Isolierung und Reinigung der in situ gebildeten Komplexe wird verzichtet.

15 Die in situ erzeugten Komplexe eignen sich vorzüglich zum Einsatz bei der Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält. Die Polymerisation wird optional in Gegenwart eines Aktivators und optional in Gegenwart eines Emulgators  
20 durchgeführt.

Zusätzlich empfiehlt es sich, noch einen Aktivator zu verwenden, um die Aktivität zu erhöhen. Bei dem Aktivator kann es sich um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handeln.

25

Bevorzugte, kommerziell bei Aldrich erhältliche Nickel-(Olefin)<sub>y</sub>-Komplexe sind Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ni(1,5-Cyclooctadien)<sub>2</sub> "Ni(COD)<sub>2</sub>", Ni(1,6-Cyclodecadien)<sub>2</sub>, oder Ni(1,5,9-all-trans-Cyclododecatrien)<sub>2</sub>. Besonders bevorzugt ist Ni(COD)<sub>2</sub>.

30

Besonders geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, beispielsweise Rhodium-Acetylacetonat-Ethylen Rh(acac)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen Rh(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH-CO-CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> oder Rh(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH-CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Am besten  
35 geeignet ist Rh(acac)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Diese Verbindung lässt sich nach der Rezeptur von R. Cramer aus Inorg. Synth. 1974, 15, 14 synthetisieren.

In einigen Fällen gelingt die Aktivierung durch Ethylen. Die  
40 Leichtigkeit der Aktivierungsreaktion hängt entscheidend von der Natur des Liganden L<sup>1</sup> ab. So konnte gezeigt werden, dass für den Fall, dass L<sup>1</sup> beispielsweise ein Tetramethylethylen-diamin-Ligand ist, kein Aktivator erforderlich ist.

45 Die Polymerisation der 1-Olefine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

## 17

Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien bei der Polymerisation unkritisch. So kann zunächst gasförmiges Monomer auf das Lösemittel aufgepresst bzw. flüssiges Monomer zudosiert werden, und anschließend wird das Gemisch aus Ligand, Phosphin-  
5 verbindung und Metallverbindung zugegeben. Man kann aber auch das Gemisch aus Ligand, Phosphinverbindung und Metallverbindung zunächst mit weiterem Lösemittel verdünnen und anschließend Monomer zugeben.

- 10 Gleichzeitig wird der Aktivator, sofern er notwendig ist, in einer zweiten Portion desselben Lösemittels oder aber in Aceton gelöst.

- Die eigentliche Polymerisation läuft üblicherweise bei einem Mindestdruck von 1 bar, unterhalb dieses Druckes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering. Bevorzugt sind 2 bar und besonders bevorzugt ist ein Mindestdruck von 10 bar.

- Als maximaler Druck sind 4000 bar zu nennen; bei höheren Drücken  
20 sind die Anforderungen an das Material des Polymerisationsreaktors sehr hoch, und der Prozess wird unwirtschaftlich. Bevorzugt sind 100 bar und besonders bevorzugt sind 50 bar.

- Die Polymerisationstemperatur lässt sich in einem weiten Bereich  
25 variieren. Als Mindesttemperatur sind 10°C zu nennen, da bei tiefen Temperaturen die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht. Bevorzugt ist eine Mindesttemperatur von 40°C und besonders bevorzugt sind 65°C. Als maximale sinnvolle Temperatur sind 350°C zu nennen und bevorzugt 150°C, besonders bevorzugt sind 100°C.

- 30 Als organische Lösemittel eignen sich aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol und para-Xylol sowie Mischungen derselben. Des weiteren eignen sich cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan oder acyclische Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, Di-isopropylether oder  
35 1,2-Dimethoxyethan. Auch Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Diisobutylketon sind geeignet, desgleichen Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid. Weiterhin sind Gemische dieser Lösemittel untereinander geeignet sowie Gemische dieser Lösemittel mit Wasser oder Alkoholen wie Methanol oder Ethanol.

- 40 Bevorzugt sind Aceton und Wasser sowie Mischungen aus Aceton und Wasser, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

- Die Menge des Lösemittels ist ebenfalls unkritisch, es muss jedoch  
45 gewährleistet sein, dass sich der in situ gebildete Komplex und der Aktivator vollständig lösen können, andernfalls ist mit

## 18

Aktivitätseinbußen zu rechnen. Der Lösungsvorgang kann gegebenenfalls durch Ultraschallbehandlung beschleunigt werden.

Der ebenfalls zuzugebende Emulgator kann in einer dritten Portion  
5 des Lösemittels oder auch zusammen mit dem Liganden oder der Metallverbindung gelöst werden.

Dabei wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen Monomer und Emulgator größer als 1 ist,  
10 bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20. Dabei ist es umso günstiger, je weniger Emulgator verwendet werden muss.

Die Liganden der Formel Ia und Ib können für sich als Emulgatoren  
15 wirken. Die Aktivität in der Polymerisation wird jedoch deutlich gesteigert, wenn ein zusätzlicher Emulgator zugegeben wird. Dieser Emulgator kann nichtionischer oder ionischer Natur sein.

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte  
20 Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol®-Marken der BASF AG oder die Triton®-Marken der Union Carbide.

25 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest:  
30 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>).

Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien  
35 Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldi-  
45 methyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag,



München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

Als Polymerisationsreaktor haben sich gerührte Kessel und Autoklaven sowie Rohrreaktoren als brauchbar erwiesen, wobei die Rohrreaktoren als Schlaufenreaktor ausgeführt werden können.

Das oder die zu polymerisierenden Monomere werden in dem Polymerisationsmedium gemischt. Dabei können als Polymerisationsmedium Wasser oder Gemische von Wasser mit den oben aufgeführten Lösemitteln verwendet werden. Es ist zu beachten, dass der Anteil an Wasser mindestens 50 Vol.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmischung, bevorzugt mindestens 90 Vol.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%.

Die Lösungen des in situ erzeugten Komplexes, gegebenenfalls des Aktivators und gegebenenfalls des Emulgators werden mit dem Gemisch aus Monomer und wässrigem Polymerisationsmedium vereinigt. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten ist an sich unkritisch. Es ist jedoch erforderlich, dass die Vereinigung der Komponenten so schnell erfolgt, dass keine Kristallisation von intermediär eventuell auftretenden schwer löslichen Komplexverbindungen erfolgt.

Als Polymerisationsverfahren sind grundsätzlich kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren geeignet. Bevorzugt sind halbkontinuierliche Verfahren (Semi-batch-Verfahren), in denen nach Vermischen aller Komponenten Monomer oder Monomerengemische im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zunächst wässrige Polymerdispersionen erhalten.

Die mittleren Teilchendurchmesser der Polymerpartikel in den erfindungsgemäßen Dispersionen betragen zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm und besonders bevorzugt zwischen 70 und 350 nm. Die Verteilung der Teilchendurchmesser kann, muss aber nicht sehr einheitlich sein. Für manche Anwendungen, insbesondere für solche mit hohen Feststoffanteilen (> 55%), sind breite oder bimodale Verteilungen sogar bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können auch in Form einer Miniemulsion vorliegen, was bedeutet, dass die emulgierten Teilchen einen Teilchendurchmesser von 50 nm bis 150 nm, insbesondere von 70 nm bis 100 nm aufweisen. Zur Herstellung einer solchen Miniemulsion werden die emulgierten Teilchen einer starken Scherung ausgesetzt. Eine solche starke Scherung kann u.a.

## 20

durch Hochdruckhomogenisierung, durch Ultraschall oder aber durch Strahldispersatoren erreicht werden. Bevorzugt wird hierbei mit Ultraschall gearbeitet.

- 5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere weisen technisch interessante Eigenschaften auf. Im Falle von Polyethylen können sie einen hohen Grad der Kristallinität aufweisen, was beispielsweise durch die Anzahl der Verzweigungen nachgewiesen werden kann. Man findet häufig weniger als 40 Verzweigungen, bevorzugt weniger als 20 Verzweigungen pro 1000 C-Atomen des Polymers und besonders bevorzugt weniger als 10 Verzweigungen, bestimmt durch  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.

- Die Molekulargewichtsverteilungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyolefine, d.h. die Q-Werte liegen zwischen 1,0 und 50 und bevorzugt zwischen 1,5 und 10. Die Molmassen der erhaltenen Polyolefine liegen im Bereich von 1000 bis 1000000 insbesondere im Bereich von 100000 bis 3000 (Zahlensmittel).

- 20 Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis aufgrund der billigen Monomeren und Verfahren, dass sie witterungsstabiler als Dispersionen von Polybutadien oder Butadiencopolymeren sind. Gegenüber Dispersionen von Polymeren mit Acrylaten oder Methacrylaten als Hauptmonomer ist die geringere Neigung zum Verseifen als vorteilhaft zu nennen. Weiterhin ist von Vorteil, dass die meisten Olefine leichtflüchtig sind und sich nicht polymerisierte Restmonomere leicht entfernen lassen. Schließlich ist von Vorteil, dass während der Polymerisation keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen. Weiterhin ist es günstig, dass die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen wässrigen Dispersionen relativ hohe Feststoffgehalte von bis zu 20 % aufweisen.

- 35 Aus den zunächst erhaltenen wässrigen Dispersionen lassen sich durch Entfernen des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel die Polymerpartikel als solche erhalten. Zur Entfernung des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel sind zahlreiche gängigen Verfahren geeignet, beispielsweise Filtrieren, Sprühtrocknen oder Verdampfen. Die so erhaltenen Polymere haben eine gute Morphologie und eine hohe Schüttdichte.

## 21

Die Teilchengröße lassen sich mit Lichtstreuungsmethoden bestimmen. Einen Überblick findet man in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999, Kapitel 4.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen lassen sich in zahlreichen Anwendungen vorteilhaft verwenden, wie beispielsweise Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, weiterhin Anstrichen und Lacken, Bauchemikalien, Klebstoffe,

10 Formschäume, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder pharmazeutischen Anwendungen.

Unter Papierstreicherei versteht man das Beschichten der Papieroberfläche mit wässrigen pigmentierten Dispersionen. Dabei sind

15 die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen aufgrund ihres günstigen Preises vorteilhaft. Unter Oberflächenleimung versteht man das pigmentfreie Auftragen von hydrophobierenden Substanzen. Dabei sind gerade die bisher unter wirtschaftlichen Bedingungen nur schwer zugänglichen Polyolefindispersionen als besonders

20 hydrophobe Substanz von Vorteil. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der erfindungsgemäßen Herstellung der Dispersionen für Papierstreicherei oder Oberflächenleimung keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits

25 aber unangenehm riechen.

In Anstrichen und Lacken sind die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen besonders geeignet, weil sie preislich sehr günstig sind. Besonders vorteilhaft sind wässrige Polyethylen-

30 sionen, weil sie weiterhin auch eine besondere UV-Stabilität aufweisen. Weiterhin sind wässrige Polyethylen-

Dispersionen besonders geeignet, weil sie gegenüber basischen Chemikalien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

35 In Klebstoffen, insbesondere in Klebstoffen für selbstklebende Etiketten oder Folien sowie Pflastern, aber auch in Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, haben die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen wirtschaftliche Vorteile. Insbesondere in Bauklebstoffen sind sie besonders günstig, weil sie gegenüber ba-

40 sischen Chemikalien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

In Formschäumen, die sich aus den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen durch an sich bekannte Verfahren wie das Dunlop-Ver-

45 fahren oder das Talalay-Verfahren herstellen lassen, ist wiederum der günstige Preis der erfindungsgemäßen Dispersionen vorteilhaft. Als weitere Komponenten dienen Geliermittel, Seifen, Ver-

## 22

dicker und Vulkanisationspasten. Formschäume werden beispielsweise zu Matratzen verarbeitet.

- Textil- und Lederapplikationen dienen zur Haltbarmachung und Ver-
- 5 edlung von Textil oder Leder. Unter den Effekten sind die Imprägnierung sowie die weitere Ausrüstung der Textilien beispielhaft zu nennen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen als Bestandteil in Textil- und Lederapplikationen ist neben dem günstigen Preis die Geruchsfreiheit, da sich
- 10 Olefine als Restmonomere leicht entfernen lassen.

- Teppichrückenbeschichtungen dienen zum Verkleben der Teppichfasern auf dem Rücken, weiterhin haben sie die Aufgabe, dem Teppich die nötige Steifigkeit zu geben sowie Additive wie beispielsweise
- 15 Flammenschutzmittel oder Antistatika gleichmäßig zu verteilen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen ist neben dem günstigen Preis die Unempfindlichkeit gegenüber den gängigen Additiven. Insbesondere Polyethyldispersionen haben sich als chemisch besonders inert erwiesen. Schließlich ist von
- 20 Vorteil, dass während der erfindungsgemäßen Herstellung der Dispersionen für Teppichrückenbeschichtungen keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

25

- Unter pharmazeutischen Zubereitungen werden Dispersionen als Träger von Medikamenten verstanden. Dispersionen als Träger von Medikamenten sind an sich bekannt. Vorteilhaft an den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen als Träger von Medikamenten ist
- 30 der wirtschaftlich günstige Preis und die Beständigkeit gegen Körpereinflüsse wie Magensaft oder Enzyme.

#### Arbeitsbeispiele

- 35 Allgemeines: Die Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben, nach der Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

- Die Bestimmung der Molmassen der erhaltenen Polymeren wurde mit-
- 40 tels GPC durchgeführt.

- In Anlehnung an DIN 55672 wurden die folgenden Bedingungen gewählt: Lösemittel 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluss: 1 ml/min; Temperatur 140 °C. Es wurde an einem Waters 150C-Gerät gemessen,
- 45 das mit Polyethylen-Standards kalibriert worden war.

## 23

Die Ermittlung des Feststoffgehaltes erfolgte durch Ausfällen des Polyethylens mit Methanol.

## Beispiel 1

5 (ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon)

64 mg (258  $\mu\text{mol}$ ) 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon und 68 mg (258  $\mu\text{mol}$ ) Triphenylphosphin wurden in 1 ml Methanol (getrocknet und entgast), 4 ml Toluol (getrocknet und entgast) und 0,3 ml

10 Hexadekan (entgast) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde 20 Minuten gerührt, wobei sie sich orange färbte. Die Lösung wurde dann in einem anderen Schlenck-Kolben gegeben, welcher 79 mg (287  $\mu\text{mol}$ ; 1,11 eq) Nickel (cyclooctadien)<sub>2</sub> [Ni(cod)<sub>2</sub>] enthielt.

15

In der Zwischenzeit wurde eine Lösung aus 1 g Natriumdodecylsulfat [SDS] in 95 ml entgastem und entionisiertem Wasser hergestellt. 75 ml dieser wässrigen Lösung wurden direkt in den Reaktor gegeben, die anderen 20 ml wurden zur Katalysatormischung

20 hinzugefügt und einer Ultraschallbehandlung (120 W, 2 Minuten) unterzogen. Die so erhaltene Miniemulsion wurde dann mit Hilfe einer Teflonkanüle in den Reaktor gegeben.

Der Reaktor wurde danach mit Ethylen gefüllt, wobei ein konstan-

25 ter Ethylendruck von 40 bar eingestellt wurde und gleichzeitig wurde das Reaktorinnere unter Rühren (1000 rpm) auf 70 °C erhitzt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Kühlen und Entspannen des Ethylens abgebrochen.

30 Der erhaltene wässrige Latex hatte einen Feststoffgehalt von 18 % (ermittelt durch Ausfällen von 7,1 g Polyethylen mit 40 ml Methanol aus dem Latex). Das erhaltene Polyethylen wies eine Molmasse (Zahlensmittel) von 6200 auf, das Gewichtsmittel lag bei etwa 18000.

35

## Beispiel 2

(ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon)

64 mg (258  $\mu\text{mol}$ ) 2,3,5,6-Tetrachloro-p-benzochinon und 68 mg (258  $\mu\text{mol}$ ) Triphenylphosphin wurden in 1 ml Methanol (getrocknet und entgast), 4 ml Toluol (getrocknet und entgast) und 0,3 ml Hexadekan (entgast) gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde

40 20 Minuten gerührt, wobei sie sich orange färbte. Die Lösung wurde dann in einen anderen Schlenck-Kolben gegeben, welcher 45 79 mg (287  $\mu\text{mol}$ ; 1,11 eq) Nickel (cyclooctadien)<sub>2</sub> [Ni(cod)<sub>2</sub>] enthielt.